Ueber die optischen Eigenschaften des Blutfarbstoffes.

Von

Dr. Felix Nawrocki.

Indem ich den Leser auf W. Kühne's „Lehrbuch der physiologischen Chemie 1866. pag. 208—212“ verweise, will ich nur einige Punkte hervorheben.

Schwefelammonium (der Laboratorien) ist nicht gleich der Stokes'schen Eisenvitriol- oder Zinnchlorürmischung (cf. philos. Magazine Vol. XXVIII. 1864. pag. 391—400) als einfaches Reductionsmittel des Haemoglobins zu betrachten. In geringer Menge zugesetzt wirkt es nur langsam, in etwas grösserer Menge reducirt dasselbe fast augenblicklich das Haemoglobin, hat man aber etwa ein Drittel Volumen Schwefelammoniums der verdünnten Haemoglobinlösung zugesetzt, so tritt im Roth an der Linie C ein dunkler Streifen auf (den auch Stokes cf. l. c. pag. 394 bereits gesehen hatte), es lassen sich alsbald durch Schütteln mit Luft die beiden Streifen des Oxyhaemoglobins nicht mehr hervorrufen, der sonst breite, durch verwaschene Ränder sich auszeichnende Reductionsstreifen wird schmal und scharf begrenzt, bald tritt auch ein zweiter breiterer, aber matter Streifen auf; der erste dunkele Streifen nimmt etwa den Zwischenraum der beiden Streifen des Oxyhaemoglobins, oder noch genauer der des Kohlenoxyd-Haemoglobins (doch nicht ganz denselben ausfüllend) ein, der zweite breite und viel mattere deckt die Linie E und überragt dieselbe nach b hin. Am besten verdeutlicht man sich die Lage dieser Streifen, wenn man in Kühne's Abbildung (l. c. pag. 211) die CO-Haemoglobinstreifen sich um ihre eigene Breite nach dem violetten Ende des Spectrums verschoben denkt. Lässt man nun die mit Schwefelammonium versetzte Haemoglobinlösung in einem Reagenzgläschen stehen, so verschwinden selbst die letztgenannten Streifen innerhalb 24—48 Stunden vollständig. Das

Schwefelammonium wirkt also zunächst reducirend und dann zersetzend auf das Haemoglobin ein; der frühere oder spätere Eintritt der Zersetzung, der sich durch die eben genannten zwei Absorptionsstreifen kundgiebt, hängt von der Menge des zugesetzten Schwefelammoniums und Luftzutritt ab, Schütteln mit Luft beschleunigt diesen Process. —

HOPPE-SEYLER, dem wir auch die bewährte Natronprobe verdanken, hat gefunden (cf. diese Ztschr. 1865. pag. 52), dass kohlenoxydhaltiges Blut im Gegensatz zum normalen durch Zusatz von Schwefelammonium in seinem spectroscopischen Verhalten nicht verändert werde, und hat hierauf eine Methode zum Nachweis des Kohlenoxydes im Blute gegründet. Auf Blut, das mit Kohlenoxyd nahezu gesättigt ist, wirkt auch nach meinen Beobachtungen das Schwefelammonium innerhalb der ersten 24—48 St. nicht merklich ein; hat man nicht allzu grossen Ueberschuss gelben Schwefelammoniums zugesetzt, so ist sogar die eigenthümliche Farbe des Kohlenoxydhaemoglobins nicht zu verkennen. Da jedoch im normalen Blute unter der zersetzenden Einwirkung des Schwefelammoniums die oben beschriebenen zwei Absorptionsstreifen in relativ kurzer Zeit auftreten, so könnte dies vielleicht zu Täuschungen führen, um so mehr, als der Untersuchende, durch die gangbaren Angaben, dass das Schwefelammonium langsamer als Eisen- oder Zinnoxydullösungen die Reduction des Haemoglobins zu Stande bringe, sich wohl verleiten lassen möchte, nach dem Zusatze des Schwefelammoniums die Blutlösung erst auf einige Zeit bei Seite zu stellen, ehe er dieselbe spectroscopisch untersuche. Deshalb würde ich, namentlich für forensische Untersuchungen, ausdrücklich Zinnoxydullösung anempfehlen [wässrige Lösung käuflichen Zinnchlorürs (Zinnsalzes) wird mit Weinsäure versetzt und hernach mit Ammoniak neutralisirt. Weinsäure muss in solcher Menge zugesetzt werden, dass nach dem Uebersättigen mit Ammoniak keine Fällung eintritt und das Ganze eine klare Lösung bildet]. Dieses Reagens kann zu dem Blute, das untersucht werden soll, in beliebigem Ueberschusse zugesetzt werden; wegen seiner Farblosigkeit stört es selbst bei grossen Verdünnungen des Blutes, nicht im Mindesten die spectroscopische Untersuchung; ja man kann das damit versetzte Blut wochenlang in offenen Reagenzgläsern stehen lassen, ohne dass man hieran irgend welche Veränderung bemerkt, während doch sonst stark verdünntes Blut resp. Hämoglobin innerhalb weniger Tage einer vollständigen Zersetzung anheimfällt.

Wenn man nach STOKES' Angabe verdünntes Blut mit etwas Essigsäure versetzt, nachher ein gleiches Volumen Aether hinzufügt und leise die Flüssigkeiten mischt, so nimmt der Aether fast die ganze Menge des Haematins auf. Diese ätherische Lösung zeigt viel prägnanter, als die einfach mit Essigsäure versetzte (wässrige) Blut-

lösung drei Absorptionsstreifen, der erste deckt die Linie C im Rothen, der zweite im Grünen vor E nimmt ungefähr dieselbe Stelle ein, wie der zweite Absorptionsstreifen des Oxyhaemoglobins, der dritte zwischen b und F ist in der Regel weniger deutlich markirt. Statt Essigsäure kann man Salzsäure, Weinsäure, Oxalsäure u. s. w. anwenden.

Um die Eigenschaften des Haematins in alkalischer Lösung zu studiren, wandte ich (nächst ammoniakalischer Lösung der Haeminkrystalle) v. WITTICH'sches Haematin an, das ich unter Zusatz von etwas Ammoniak in Wasser aufgelöst habe. Behandelt man diese Lösung mit Eisenoxydul- oder Zinnchlorürlösung, so treten statt des einen (zwischen C und D gelegenen) die beiden bei KÜHNE abgebildeten Streifen γ und δ auf, der zweite (δ) ist meistentheils nur schwach ausgeprägt; beim Schütteln mit Luft verschwinden diese Streifen nicht, ja man kann diese Lösungen des sogenannten reducirten (?) Haematins mit Eisessig versetzen und mit Aether schütteln; die ätherische Lösung, die, im Vergleich zu der (auf dieselbe Weise) unmittelbar aus dem v. WITTICH'schen Haematin dargestellten, schon dem blossen Auge viel röther erscheint, zeigt (innerhalb der ersten 24 Stunden) noch ebenso deutlich die beiden Reductionsstreifen; lässt man sie aber längere Zeit in dieser sauren Lösung stehen, so scheint dieselbe in das normale saure Haematin überzugehen, denn statt dieser zweien treten die drei obengenannten Streifen auf. — Fügt man hingegen Schwefelammonium zu alkalischer Haematinlösung hinzu, so erscheinen statt dessen die beiden von mir bereits beim Haemoglobin beschriebenen Streifen. Am schönsten treten diese Streifen auf, wenn man das v. WITTICH'sche Haematin in alkoholischer Lösung anwendet. [Sie stimmen mit denen überein, die STOKES l. c. pag. 393 Fig. 4 als die des reducirten, rothen Haematins abbildet. Er wusste bereits, dass Schwefelammonium sie leicht hervorrufe und räth deshalb, zu braunem Haematin (Haematin in alkalischer Lösung) Schwefelammonium hinzuzufügen, ehe man dasselbe spectroscopisch untersuche.] Wenn man nun diese Lösung mit Eisessig versetzt und mit Aether schüttelt, so färbt sich der Aether entweder gar nicht (wenn das Schwefelammonium genügend lange eingewirkt hatte), oder nur sehr schwach röthlich, und diese Lösung zeigt keine Streifen mehr. — Ich kann nach meinen Erfahrungen jedenfalls Schwefelammonium als ein empfindliches Reagens auf Haematin anempfehlen; in hohem Grade verdünnte Lösungen v. WITTICH'schen Haematins oder gefaulten Blutes zeigen nach Zusatz von Schwefelammonium die beiden Absorptionsstreifen. —

Im Uebrigen stimmen meine Beobachtungen mit KÜHNE's Angaben überein, nur im Satze l. c. pag. 211: „Dies widerlegt die Behauptung von STOKES, dass durch reducirende Mittel aus Haematin wieder Haemoglobin entstehe.“ liegt offenbar ein Irrthum vor,

denn STOKES (cf. Philosoph. Magaz. Vol. 28. 1864. pag. 396; diese Zft. 1865. pag. 230) stellte eine solche Behauptung nicht auf.

Da, wie bekannt, TEICHMANN'sche Haeminkrystalle sich nicht unter allen Umständen aus dem (zersetzten) Blute darstellen lassen, so dürften vielleicht meine Beobachtungen auch für Gerichtsärzte von einigem Interesse sein. Ich erlaube mir deshalb folgende Methode der Blutprüfung in Vorschlag zu bringen.

Flüssigkeiten können zunächst unmittelbar spectroscopisch untersucht werden, ob dieselben die beiden Oxyhaemoglobinstreifen (was wohl nur in seltenen Fällen vorkommen wird) zeigen; trockene Massen werden mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak ausgelaugt und ebenfalls zunächst auf Haemoglobinstreifen geprüft; sollte sich die feste Masse nicht leicht lösen, so ist es zweckmässig, dieselbe mit reinem Liquor ammoniaci caustici zu übergiessen und in zugepfropften Reagenzgläschen längere Zeit stehen zu lassen.

Die ursprüngliche Flüssigkeit oder die ammoniakalische Lösung der trockenen Masse wird hierauf mit Eisessig versetzt und mit (wenigstens) gleichem Volumen Aethers stark geschüttelt; sollte sich der Aether nicht gut abscheiden, so fügt man Eisessig tropfenweise hinzu, bis der etwa entstandene Niederschlag sich zu setzen beginnt oder auch aufgelöst wird, wonach gewöhnlich der mehr oder weniger gefärbte Aether auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ansammelt. Sollten Niederschläge die spectroscopische Untersuchung irgendwie stören, so kann man dieselben durch vorsichtige Filtration entfernen. Auf diese einfache Weise ist es mir gelungen [aus Harn, Milch, die ich mit wenig Blut zusammen faulen liess, aus seit einem halben Jahre aufbewahrtem verfaulten Blute, aus dem Ausgusseimer des Laboratoriums u. s. w.], unter allen Umständen der betreffenden Flüssigkeit das etwaige Haematin zu entziehen. Sollte die ätherische Lösung zu verdünnt sein, so concentrirt man dieselbe soweit möglich, löst das etwa ausgeschiedene Haematin durch Zusatz einiger Tropfen Eisessig wieder auf, und untersucht spectroscopisch, ob die drei oben erwähnten Streifen [zunächst der bei C im Rothen, und dann der erste im Grünen vor E] nicht zu sehen sind.

Nun neutralisirt man die saure ätherische Lösung mit Ammoniak, wobei das Haematin ausgefällt wird und die farblose Aetherschicht vermittelst einer Pipette grösstentheils entfernt werden kann. Durch weiteren Zusatz von Wasser und Ammoniak löst man das Haematin wieder auf, überzeugt sich im Spectroscope, ob etwa der Streifen des alkalischen Haematins zu bemerken sei [der jedoch nur bei grösserer Concentration der Flüssigkeit deutlich erscheint], fügt nachher Schwefelammonium hinzu, mischt dasselbe gut mit der Flüssigkeit und da wird man, selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Haematin, noch deutlich die von mir beschriebenen beiden [wenigstens ganz scharf den ersten] Schwefelammonium-Haematinstreifen erblicken.

A. Rollett (cf. Moleschott's Untersuchungen zur Naturlehre 1862, Bd. VIII. pag. 544—48) giebt an, dass das rothe Serum der Regenwürmer (Lumbricus terrestris) Haematin enthalte, da es dichroitische Eigenschaften darbiete und Teichmann'sche Haeminkrystalle sich hieraus darstellen lassen. Diesen Angaben kann ich noch Folgend beifügen. Die rothe Flüssigkeit der Würmer (mit Wasser verdünnt) zeigt die beiden Oxyhaemoglobinstreifen; nach Behandlung mit Zinnchlorürmischung tritt der Stokes'sche Reductionsstreifen auf; nach Schütteln mit Luft kehren die ursprünglichen beiden Streifen zurück; durch Kohlenoxyd erfolgt die bekannte Verschiebung des ersten Streifens, und Zinnchlorürlösung zeigt sich nun ganz unwirksam; mit Eisessig und Aether geschüttelt giebt dasselbe die drei Streifen (des sauren Haematins); Uebersättigung endlich mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammonium ruft die beiden Schwefelammonium-Haematinstreifen hervor. In dem rothgefärbten Serum der Regenwürmer kommt also dasselbe Haemoglobin vor, welches die Blutkörperchen der Wirbelthiere enthalten.

Breslau, den 8. Februar 1867.

Sep.-Abdr. a. d. Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1867. No. 12 u. 13.

Druck von H. S. Hermann in Berlin.